



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 37 072 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
H 01 M 8/02

⑳ Aktenzeichen: 100 37 072.1
㉔ Anmeldetag: 29. 7. 2000
㉕ Offenlegungstag: 14. 2. 2002

DE 100 37 072 A 1

㉗ Anmelder:
OMG AG & Co. KG, 63457 Hanau, DE

㉘ Erfinder:
Binder, Matthias, 63594 Hasselroth, DE; Zuber, Ralf,
Dr., 63762 Großostheim, DE; Vogt, Markus, Dr.,
60598 Frankfurt, DE; Gerhard, Heinz, 63594
Hasselroth, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Membran-Elektrodeneinheit für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen und Verfahren zu ihrer Herstellung**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Membran-Elektrodeneinheit für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen aus einer Polymerelektrolyt-Membran, die beidseitig mit porösen Reaktionsschichten und Gasverteilerschichten in Kontakt steht. Die Reaktionsschichten enthalten auf Kohlenstoff geträgerte Edelmetallkatalysatoren und ein Protonen leitendes Polymer, ein so genanntes Ionomer. Die Membran-Elektrodeneinheit ist dadurch gekennzeichnet, dass zumindest eine der beiden Reaktionsschichten zusätzlich ein Edelmetallmohr enthält.

DE 100 37 072 A 1

Best Available Copy

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft Brennstoffzellen, insbesondere PEM-Brennstoffzellen, bei denen ein festes Polymer als Elektrolyt eingesetzt wird.

5 [0002] Brennstoffzellen wandeln einen Brennstoff und ein Oxidationsmittel örtlich voneinander getrennt an zwei Elektroden in Strom, Wärme und Wasser um. Als Brennstoff kann Wasserstoff oder ein wasserstoffreiches Gas, als Oxidationsmittel Sauerstoff oder Luft dienen. Der Vorgang der Energieumwandlung in der Brennstoffzelle zeichnet sich durch einen besonders hohen Wirkungsgrad aus. Aus diesem Grunde gewinnen Brennstoffzellen in Kombination mit Elektromotoren zunehmend Bedeutung als Alternative für herkömmliche Verbrennungskraftmaschinen.

10 [0003] Die so genannte Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEM-Brennstoffzelle) eignet sich aufgrund ihrer kompakten Bauweise, ihrer Leistungsdichte sowie ihres hohen Wirkungsgrades für den Einsatz als Energiewandler in Kraftfahrzeugen.

[0004] Die PEM-Brennstoffzelle besteht aus einer stapelweisen Anordnung ("Stack") von Membran-Elektrodeneinheiten (MEE), zwischen denen bipolare Platten zur Gaszufuhr und Stromleitung angeordnet sind. Eine Membran-Elektrodeneinheit besteht aus einer Polymerelektrolyt-Membran mit auf beiden Seiten aufgetragenen Reaktionsschichten und Gasverteilerschichten. Eine der Reaktionsschichten ist als Anode für die Oxidation von Wasserstoff und die zweite Reaktionsschicht als Kathode für die Reduktion von Sauerstoff ausgebildet. Die Anordnung aus Reaktionsschicht und Gasverteilerschicht wird im Rahmen dieser Erfindung als Elektrode der Membran-Elektrodeneinheit bezeichnet. Die Gasverteilerschichten bestehen gewöhnlich aus Kohlefaserpapier oder Kohlevlies und ermöglichen einen guten Zugang der Reaktionsgase zu den Reaktionsschichten und eine gute Ableitung des Zellenstroms. Die Reaktionsschichten für Anode und Kathode enthalten so genannte Elektrokatalysatoren, die die jeweilige Reaktion (Oxidation von Wasserstoff beziehungsweise Reduktion von Sauerstoff) katalytisch unterstützen. Als katalytisch aktive Komponenten werden bevorzugt die Metalle der Platingruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt. In der Mehrzahl werden so genannte Trägerkatalysatoren verwendet, bei denen die katalytisch aktiven Platingruppenmetalle in hochdisperser Form auf die Oberfläche eines leitfähigen Trägermaterials aufgebracht wurden. Die mittlere Kristallitgröße der Platingruppenmetalle liegt dabei etwa zwischen 1 und 10 nm. Als Trägermaterialien haben sich feinteilige Ruße bewährt.

[0005] Die Polymerelektrolyt-Membran besteht aus Protonen leitenden Polymermaterialien. Diese Materialien werden im folgenden auch kurz als Ionomere bezeichnet. Bevorzugt wird ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säurefunktionen, insbesondere Sulfonsäuregruppen, verwendet. Ein solches Material wird zum Beispiel unter dem Handelsnamen Nafion® von E. I. du Pont vertrieben. Es sind jedoch auch andere, insbesondere fluorfreie Ionomermaterialien, wie sulfonierte Polyetherketone oder Arylketone oder Polybenzimidazole einsetzbar.

[0006] In der US 4,229,490 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Brennstoffzellenelektrode vorgestellt. Dieses Verfahren umfaßt die Hydrophobierung eines Kohlefaserpapiers und die anschließende Beschichtung mit einer Graphit/Platinmohr/PTFE-Mischung und Sinterung. Die so hergestellten Brennstoffzellenelektroden haben eine hohe Platinbeladung und enthalten kein Protonen leitendes Polymer. Das eingesetzte Platin ist dadurch nur zu einem geringen Teil elektrolitisch angebunden.

[0007] Die US-PS 4,876,115 beschreibt ein Verfahren zur Behandlung einer porösen Gasdiffusionselektrode, welche eine Katalysatorbeladung von weniger als 0,5 mg/cm² auf Kohlenstoffpartikeln aufweist. Die Elektrode wird mit einer Lösung eines Protonen leitenden Materials imprägniert. Hierdurch werden die Oberflächen der Kohlenstoffpartikel mit dem Protonen leitenden Material beschichtet.

[0008] In der US-PS 5,234,777 wird eine Membran-Elektrodeneinheit vorgeschlagen, die aus einer Polymerelektrolyt-Membran und einer zusammengesetzten Schicht eines Platin-Trägerkatalysators und einem Ionomer besteht. Diese Schicht ist dadurch gekennzeichnet, dass sie weniger als 10 µm dick und der Platin-Trägerkatalysator gleichmäßig in dem Protonen leitenden Ionomer dispergiert ist. Die Platinbeladung der Elektroden beträgt weniger als 0,35 mg/cm². Die Elektrodenschichten sind mit der Polymerelektrolyt-Membran verbunden.

[0009] Zur Herstellung der Membran-Elektrodeneinheiten nach US-PS 5,234,777 werden verschiedene Verfahren beschrieben. In einer Ausführungsform wird der Pt/C-Trägerkatalysator in einer alkoholischen Lösung des Ionomers dispergiert. Diese Dispersion, auch als Tinte bezeichnet, wird auf eine PTFE-Trägerfolie (PTFE: Polytetrafluorethylen) aufgebracht, getrocknet und durch Heißpressen auf die gegenüberliegenden Seiten einer Polymerelektrolyt-Membran auflaminiert.

[0010] In einer weiteren Ausführungsform wird die Polymerelektrolyt-Membran direkt mit einer Tinte eines Pt/C-Trägerkatalysators und einer Lösung eines Ionomers beschichtet. Die aufgetragene Schicht wird bei mindestens 150°C getrocknet.

[0011] Die Reaktionsschichten nach US-PS 5,234,777 zeichnen sich durch eine homogene Verteilung des Katalysators im Ionomer aus. Durch das Heißpressen werden dichte und porenfreie Schichten von weniger als 10 µm, bevorzugt von 5 µm Dicke, mit Platinbeladungen von weniger als 0,35 mg Pt/cm² hergestellt. Bei den Membran-Elektrodeneinheiten nach US-PS 5,234,777 ist aufgrund der dichten, porenfreien Reaktionsschicht der Zugang der Reaktionsgase zum Katalysator begrenzt. Dies wirkt sich negativ auf die elektrochemische Leistung der PEM-Zelle, insbesondere beim Betrieb mit verdünnten Gasen wie Luft oder Reformgas, aus. Die mögliche Verwendung von Luft und Reformgas anstelle von Sauerstoff und Wasserstoff ist jedoch eine wichtige Voraussetzung für den wirtschaftlichen Einsatz von Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen.

[0012] Ein weiterer Nachteil des in US-PS 5,234,777 beschriebenen Verfahrens ist die hohe Trocknungstemperatur von mindestens 150°C. Bei diesen Bedingungen können sich Lösungsmitteldämpfe an der Katalysatorschicht entzünden und die Membran-Elektrodeneinheit zerstören.

65 [0013] In der DE 196 02 629 A1 wird ein Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit vorgeschlagen, bei dem ein Edelmetallkatalysator auf einem Kohlenstoffträger verwendet wird, an dem das Ionomer als Kolloid adsorbiert ist. Dazu wird eine kolloidale Lösung des Ionomers in einem geeigneten organischen Lösungsmittel hergestellt und der Trägerkatalysator damit behandelt. Der mit dem Kolloid beschichtete Trägerkatalysator wird zu einer Tinte verarbeitet.

tet und damit eine Elektrode hergestellt, die mit der Polymerelektrolyt-Membran verpresst wird.

[0014] Die nach DE 196 02 629 A1 hergestellten Membran-Elektrodeneinheiten zeigen jedoch keinen verbesserten Zugang der Reaktionsgase zum Katalysator. Weiterhin ist es sehr schwierig, eine definierte und reproduzierbare Verteilung des Ionomers in kolloidaler Form auf dem Trägerkatalysator zu erreichen. Die Stabilität des kolloidalen Ionomers ist begrenzt. Die Übertragung des Verfahrens in eine Serienfertigung ist daher nur bedingt möglich. 5

[0015] In der EP 0 797 265 A1 wird eine Membran-Elektrodeneinheit für PEM-Brennstoffzellen mit einer hohen Gesamtporosität und verbesserter elektrochemischer Leistung beschrieben. Die hohe Porosität wird durch den Einsatz von Porenbildnern in Kombination mit einem speziellen Sprühverfahren erreicht. Das Verfahren besitzt den Nachteil, dass der Porenbildner zu Kontaminationen führt und zusätzliche Schritte benötigt werden, um den Porenbildner aus der Membran-Elektrodeneinheit zu entfernen. 10

[0016] Für den breiten kommerziellen Einsatz von PEM-Brennstoffzellen in Kraftfahrzeugen ist eine weitere Verbesserung der elektrochemischen Zellenleistung sowie eine deutliche Verminderung der Systemkosten notwendig. Dies ist Voraussetzung dafür, dass Elektroantriebe mit einer Stromversorgung durch Brennstoffzellen erfolgreich mit herkömmlichen Verbrennungsmotoren konkurrieren können.

[0017] Zur Erhöhung der Effizienz muss die Leistung der Brennstoffzelle im Teillastbetrieb, das heißt bei niedriger Stromdichte weiter gesteigert werden. Hierfür ist es erforderlich, die Struktur der den Elektrokatalysator enthaltenden Reaktionsschichten weiter zu verbessern. 15

[0018] Es war daher die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine verbesserte Membran-Elektrodeneinheit sowie Verfahren zu deren Herstellung bereitzustellen, die die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik vermeiden. Insbesondere war es die Aufgabe, die Aktivität der Reaktionsschicht zu erhöhen und somit eine verbesserte Ausnutzung des Edelmetallkatalysators zu ermöglichen. 20

[0019] Diese Aufgabe wird durch eine Membran-Elektrodeneinheit für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen aus einer Polymerelektrolyt-Membran gelöst, welche eine erste und eine zweite Seite aufweist, die beide mit porösen Reaktionsschichten und Gasverteilerschichten in Kontakt stehen, wobei die Reaktionsschichten auf Kohlenstoff geträgerte Edelmetallkatalysatoren und Ionomer enthalten. Die Membran-Elektrodeneinheit ist dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der beiden Reaktionsschichten zusätzlich ein Edelmetallmohr enthält. 25

[0020] Unter einem Edelmetallmohr wird im Rahmen dieser Erfindung ein hochdisperses, trägerfreies Edelmetallpulver verstanden, das eine hohe spezifische Oberfläche aufweist.

[0021] Die erfindungsgemäßen Membran-Elektrodeneinheiten zeigen eine erhöhte Aktivität der Reaktionsschicht, die sich insbesondere beim Betrieb der Zelle bei niedriger Stromdichte, das heißt bei besonders hoher Brennstoffausnutzung, in Form einer erhöhten Leistung auswirkt. 30

[0022] Diese Leistungssteigerung wird dadurch erreicht, dass die erfindungsgemäße Reaktionsschicht eine Mischung eines Edelmetall-Trägerkatalysators mit einem Edelmetallmohr enthält, die in einer porösen Matrix aus einem Protonen leitenden Ionomer dispergiert ist. Bevorzugt wird als Ionomer ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säuregruppen verwendet. Der hier beschriebene Aufbau einer Reaktionsschicht aus einem Edelmetallmohr und einem Trägerkatalysator kann sowohl für die Kathode als auch für die Anode der Membran-Elektrodeneinheit eingesetzt werden. 35

[0023] Der Anteil des Edelmetallmohres am gesamten Edelmetallgehalt der betreffenden Reaktionsschicht liegt zwischen 10 und 90 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 40 und 90 Gew.-%.

[0024] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung kann die das Edelmetallmohr enthaltende Reaktionsschicht selbst wieder aus mehreren hintereinander liegenden Unterschichten bestehen, wobei die Mischung aus Edelmetallmohr und auf Kohlenstoff geträgerter Edelmetallkatalysator in wenigstens einer der Unterschichten enthalten ist, während die weiteren Unterschichten andere Katalysatoren enthalten können. Besonders bewährt hat sich eine Doppelschicht-Anordnung, wobei die direkt mit der Ionomermembran in Kontakt stehende Unterschicht die Mischung aus Edelmetallmohr und geträgertem Edelmetallkatalysator enthält, während die zweite Unterschicht mit einem weiteren, elektrokatalytisch aktiven und geträgerten Edelmetallkatalysator ausgerüstet ist. Alternativ hierzu können Edelmetallmohr und geträgerter Edelmetallkatalysator auch in separaten Unterschichten angeordnet sein. 40 45

[0025] Die Gesamtdicke der erfindungsgemäßen Reaktionsschicht liegt zwischen 5 und 100, bevorzugt zwischen 10 und 50 μm .

[0026] Als Katalysatoren können alle auf dem Gebiet der Brennstoffzellen bekannten Trägerkatalysatoren eingesetzt werden. Als Trägermaterial dient feinteiliger, elektrisch leitfähiger Kohlenstoff. Bevorzugt werden Ruße, Graphit oder Aktivkohlen verwendet. Die eingesetzten Trägerkatalysatoren auf Ruß können 5 bis 80, bevorzugt 30–60, Gew.-% Edelmetall enthalten. 50

[0027] Die eingesetzten Edelmetallmohre weisen eine Edelmetalloberfläche von mindestens 15 m^2/g Edelmetall, bevorzugt mindestens 30 m^2/g auf.

[0028] Geeignete Edelmetalle für die Trägerkatalysatoren als auch für die Edelmetallmohre sind die Metalle der Platingruppe Platin, Palladium, Rhodium oder Legierungen davon. 55

[0029] Sie können als weitere Legierungszusätze Ruthenium, Kobalt, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Eisen, Kupfer und Nickel allein oder in Kombination enthalten.

[0030] Abhängig von der Schichtdicke der Elektrode sind Flächenkonzentrationen an Edelmetall in den Reaktionsschichten zwischen 0,01 und 5 $\text{mg Edelmetall}/\text{cm}^2$ vorteilhaft. 60

[0031] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membran-Elektrodeneinheit kann das folgende Verfahren eingesetzt werden:

a) Aufbringen der das Edelmetallmohr enthaltenden Reaktionsschicht auf die erste Seite der Polymerelektrolyt-Membran umfassend die folgenden Schritte: 65

- Anfertigen einer Tinte durch Mischen des Edelmetallmohres und des geträgerten Edelmetallkatalysators in einer Lösung aus einem Protonen leitenden Ionomer in einem Lösungsmittel,
- Dispergieren und Homogenisieren der Tinte,

- Beschichten der ersten Seite der Polymerelektrolyt-Membran mit der Tinte,
- Fertigstellen der Reaktionsschicht durch Trocknen der Beschichtung,
- b) Aufbringen der zweiten Reaktionsschicht auf die zweite Seite der Polymerelektrolyt-Membran und
- c) Kontaktieren der Reaktionsschichten mit den Gasverteilerschichten.

[0032] Die Konzentration des Ionomers in der Lösung beträgt bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung. Beim Trocknen der Tinten verdampfen die Lösungsmittel und ergeben eine Reaktionsschicht mit hoher Porosität und einer hohen Aktivität.

[0033] Als Lösungsmittel kommen alle Medien in Frage, die das eingesetzte, Ionen leitende Polymer lösen können. Dies können polare, aprotische Lösungsmittel, wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid sein. Ebenfalls geeignet sind ein- und mehrwertige Alkohole, Glykole sowie Glykoletheralkohole und Glykolether. Beispiele für geeignete ein- oder mehrwertige alkoholische Lösungsmittel sind Isopropanol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Glycerin, Hexylenglykol.

[0034] Für die Dispergierung und Homogenisierung der Tinte können bekannte Hilfsmittel zum Einsatz kommen, wie zum Beispiel Hochgeschwindigkeitsrührer, Ultraschallbäder oder Dreiwälzwerke.

[0035] Die homogenisierte Tinte kann mittels verschiedener Techniken auf die Polymerelektrolyt-Membran aufgebracht werden. Hierzu gehören zum Beispiel das Sprühen, Pinseln, Streichen oder Drucken.

[0036] Die Trocknung der aufgetragenen Reaktionsschichten sollte bei Temperaturen zwischen 60 und 140, bevorzugt zwischen 70 und 120°C, erfolgen. Die Reaktionsschichten weisen Schichtdicken zwischen 5 und 100, bevorzugt zwischen 10 und 50 µm auf. Unterhalb einer Dicke von 5 µm wird die Schicht aufgrund ihrer porösen Struktur unregelmäßig. Daraus resultiert eine verminderte elektrische Leitfähigkeit. Oberhalb von 100 µm nimmt die elektrochemische Nutzbarkeit der Reaktionsschicht deutlich ab. Für die häufigsten Anwendungsfälle haben sich Schichtdicken zwischen 15 und 50 µm besonders bewährt.

[0037] Polymerelektrolyt-Membranen und auch das in den Reaktionsschichten enthaltenen Ionomer können in einer azidischen, Protonen leitenden H^+ -Form oder nach Austausch der Protonen gegen einwertige Ionen wie zum Beispiel Na^+ und K^+ in einer nichtazidischen Na^+ - oder K^+ -Form zur Herstellung der Membran-Elektrodeneinheiten eingesetzt werden. Die nichtazidische Form der Polymermembranen ist gewöhnlich gegenüber Temperaturbelastungen beständiger als ihre azidische Form und wird deshalb bevorzugt verwendet. Vor Gebrauch der Membran-Elektrodeneinheit muss der Polymerelektrolyt jedoch erst wieder in seine azidische, Protonen leitende Form überführt werden. Dies geschieht durch die so genannte Rück-Protonierung. Die Rück-Protonierung erfolgt durch Behandeln der Membran-Elektrodeneinheiten in Schwefelsäure.

[0038] Das beschriebene Herstellverfahren kann in vielfältiger Weise variiert werden. So ist es nicht zwingend erforderlich, die Reaktionsschichten direkt auf die Polymerelektrolyt-Membran aufzutragen. Sie können stattdessen auch auf die Gasverteilerschichten aufgebracht werden und erst danach mit der Polymerelektrolyt-Membran zu einer Membran-Elektrodeneinheit zusammengefügt werden.

[0039] Die folgenden Beispiele und Figuren verdeutlichen das Wesen der Erfindung. Es zeigen:

[0040] Fig. 1 Aufbau einer Membran-Elektrodeneinheit

[0041] Fig. 2 Aufbau einer Reaktionsschicht mit einer Mischung aus Edelmetallmohr und Pt/C-Trägerkatalysator in einer Schicht

[0042] Fig. 3 Aufbau der Doppelschicht-Anordnung von Beispiel 2

[0043] Fig. 4 Zellspannung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Wasserstoff/Luftbetrieb für die MEE der Beispiele 1 und 2 und von Vergleichsbeispiel 1

[0044] Fig. 1 zeigt den Aufbau einer Membran-Elektrodeneinheit (1). (2) bezeichnet die Protonen leitende Ionomermembran. Diese Membran ist auf beiden Seiten mit den Reaktionsschichten (3) und (4) beschichtet, von denen die eine die Anode und die zweite die Kathode der Membran-Elektrodeneinheit bildet. Die Reaktionsschichten enthalten Edelmetallkatalysatoren, die in der Anodenschicht als Brennstoff zugeführten Wasserstoff oxidieren und in der Kathodenschicht Sauerstoff unter Bildung von Wasser reduzieren. Wird als Brenngas ein durch Reformierung von Kohlenwasserstoffen erhaltenes Gasgemisch aus Wasserstoff, Kohlendioxid und geringe Mengen von Kohlenmonoxid verwendet, so wird im allgemeinen als Anodenkatalysator ein auf Kohlenstoffpartikeln getragener Platin/Ruthenium-Legierungskatalysator (PtRu/C) eingesetzt, der eine bessere Vergiftungsresistenz gegenüber Kohlenmonoxid aufweist als reine Platinkatalysatoren auf Kohlenstoffpartikeln (Pt/C). Als Kathodenkatalysator wird im Stand der Technik gewöhnlich ein Pt/C-Trägerkatalysator eingesetzt.

[0045] Zur Versorgung der Reaktionsschichten (3) und (4) mit den Reaktionsmedien sowie Wasser zur Befeuchtung der Ionomermembran und zur Abführung der Reaktionsprodukte und unverbrauchter Reaktionsmedien stehen die Reaktionsschichten mit so genannten Gasverteilerschichten (5) in Kontakt. Es handelt sich dabei in der Regel um poröse und elektrisch leitfähige Kohlefaserpapiere oder gewebte oder nicht gewebte Kohlevliese.

[0046] Fig. 2 zeigt schematisch den Aufbau einer erfindungsgemäßen Reaktionsschicht, welche eine Mischung aus einem Pt/C-Trägerkatalysator und einem Edelmetallmohr in einem Ionomer enthält. Das Edelmetallmohr liegt gewöhnlich in Form von primären Metallpartikeln vor, die zu größeren Aggregaten verwachsen sind. Der Pt/C-Trägerkatalysator enthält Platin-Nanopartikel (in Fig. 2 als schwarze Rechtecke dargestellt) auf der Oberfläche von feinteiligen Kohlenstoffpartikeln, üblicherweise Ruß.

[0047] Die Beispiele 1 bis 2 beschreiben die Herstellung von erfindungsgemäßen Membran-Elektrodeneinheiten, während das Vergleichsbeispiel VB1 die Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit ohne Zusatz von Edelmetallmohr zeigt.

[0048] Die Polymerelektrolyt-Membranen und das Ionomer für die Reaktionsschichten wurden jeweils in ihrer nichtazidischen Form eingesetzt und nach Abschluss des Herstellungsprozesses wieder mit Hilfe von Schwefelsäure in ihre azidische, Protonen leitende Modifikation überführt.

[0049] Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Membran-Elektrodeneinheiten und der Membran-Elektrodeneinheit

DE 100 37 072 A 1

nach Vergleichsbeispiel VB1 wurden die folgenden Tinten angefertigt:

Tinte A

Katalysator	40 % Pt auf Ruß Vulcan® XC 72	5,53 g	5
Nafion-Lösung	4,2 Gew.-% in Propylenglykol	43,92 g	
Natronlauge	15 Gew.-% in Wasser	0,59 g	10

Tinte B

Katalysator	40 % PtRu (1:1) auf Ruß Vulcan® XC 72	5,45 g	15
Nafion-Lösung	4,2 Gew.-% in Propylenglykol	43,13 g	
Natronlauge	15 Gew.-% in Wasser	0,59 g	20

Tinte C

Katalysator	40 % Pt auf Ruß Vulcan® XC 72	5,12 g	
Platinmohr	40 mg/g	5,12 g	25
Nafion-Lösung	4,2 Gew.-% in Propylenglykol	40,46 g	
Natronlauge	15 Gew.-% in Wasser	0,55 g	30

[0050] Die jeweiligen Bestandteile der obigen Rezepturen wurden miteinander vermischt und anschließend mit einem Dreiwalzwerk sorgfältig homogenisiert.

[0051] Die Katalysatortinte B diente in den folgenden Beispielen jeweils zur Herstellung der Anodenschichten, während die Tinten A und C zur Herstellung der Kathodenschichten verwendet wurden.

Vergleichsbeispiel 1 (VB1)

[0052] Die Tinte A wurde im Siebdruckverfahren auf eine Nation® 112 – Membran (Dicke 50 µm) in der Na⁺-Form aufgedruckt und bei 90°C getrocknet. Anschließend wurde die Rückseite der Membran auf die gleiche Weise mit der Katalysatortinte B beschichtet. Die Rück-Protonierung erfolgte in 0,5 M Schwefelsäure. Die Platinbeladung der Kathodenschicht betrug 0,4 mg Pt/cm², die der Anodenschicht 0,3 mg Pt/cm². Das entsprach einer Gesamtbeladung der beschichteten Membran mit Platin von 0,7 mg/cm². Die Schichtdicken lagen im Bereich zwischen 15 und 20 µm. Die bedruckte Fläche betrug jeweils 50 cm².

[0053] Nach Beschichtung der Membran wurden zur Fertigstellung der Membran-Elektrodeneinheit auf die Anoden- und Kathodenschicht Gasverteilerschichten aufgelegt.

[0054] Als Gasverteilerschichten dienten hydrophobierte und mit einer feinporigen Rußschicht, einer so genannten Ausgleichsschicht, beschichtete Kohlefaserpapiere. Die Kohlefaserpapiere wurden zunächst in einem Tauchverfahren mit einer PTFE-Dispersion (Hostaflon TF5235 von Dyneon) imprägniert, getrocknet und bei 350°C calciniert. Der PTFE-Gehalt der Anoden-Gasverteilerschicht betrug 16 Gew.-% und der der Kathoden-Gasverteilerschicht 8 Gew.-%. Anschließend wurden diese Kohlefaserpapiere einseitig mit einer Paste aus Ruß Vulcan XC72 und PTFE beschichtet, getrocknet und wiederum calciniert. Das Verhältnis der Gewichtsanteile von Ruß und PTFE in dieser Paste betrug 7 : 3. Die Auftragsstärke der getrockneten Paste war 2,5 mg/cm².

[0055] Die so behandelten Kohlefaserpapiere wurden dann zur Bildung der Membran-Elektrodeneinheit auf die Anoden- und Kathodenschicht aufgelegt.

Beispiel 1

[0056] Die Tinte C wurde im Siebdruckverfahren auf eine Nation® 112 – Membran in der Na⁺-Form aufgedruckt und bei 90°C getrocknet. Anschließend wurde die Rückseite der Membran auf die gleiche Weise mit der Katalysatortinte B beschichtet. Die Rück-Protonierung erfolgte in 0,5 M Schwefelsäure. Die Platinbeladung der Kathodenschicht betrug 0,35 mg Pt/cm², die der Anodenschicht 0,3 mg Pt/cm². Das entsprach einer Gesamtbeladung der beschichteten Membran mit Platin von 0,65 mg/cm². Die Schichtdicken lagen im Bereich zwischen 10 und 20 µm. Die bedruckte Fläche betrug jeweils 50 cm².

[0057] Zur Fertigstellung der erfindungsgemäßen Membran-Elektrodeneinheit wurde die beschichtete Membran wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben mit Gasverteilerschichten kontaktiert.

Beispiel 2

- [0058] Die Tinte C wurde im Siebdruckverfahren auf eine Nation® 112 – Membran in der Na⁺-Form aufgedruckt und bei 90°C getrocknet. Anschließend wurde eine weitere Beschichtung dieser Seite mit der Tinte A durchgeführt. Danach wurde die Rückseite der Membran auf die gleiche Weise mit der Katalysatorfarbe B beschichtet. Die Reptonierung erfolgte in 0,5 M Schwefelsäure. Die Platinbeladung der Kathodenschicht betrug 0,45 mg Pt/cm², die der Anodenschicht 0,3 mg Pt/cm². Das entsprach einer Gesamtbladung der beschichteten Membran mit Platin von 0,75 mg/cm². Die Schichtdicken lagen im Bereich zwischen 15 und 20 µm. Die bedruckte Fläche betrug jeweils 50 cm².
- [0059] Zur Fertigstellung der erfindungsgemäßen Membran-Elektrodeneinheit wurde die beschichtete Membran wie in Vergleichsbeispiel 1 beschrieben mit Gasverteilerschichten kontaktiert.
- [0060] Die Struktur der so hergestellten Membran-Elektrodeneinheit ist schematisch in Fig. 3 dargestellt. Die Anodenschicht (3) enthält den PtRu/C-Katalysator der Katalysatorfarbe B. Die Kathode der Membran-Elektrodeneinheit ist aus zwei Reaktionsschichten zusammengesetzt, wobei die auf der Membran aufliegende Schicht (4) eine Mischung aus Pt/C-Trägerkatalysator und Platinmohr enthält und unter Verwendung von Tinte C hergestellt wurde. Die zweite Reaktionsschicht (6) wurde mit Tinte A hergestellt und enthält dementsprechend als Katalysator nur den Pt/C-Trägerkatalysator.

Ermittlung der elektrochemischen Eigenschaften

- [0061] Alle Membran-Elektrodeneinheiten wurden in einer PEM-Brennstoffzelle mit einer Fläche der Elektrode von 50 cm² im drucklosen Wasserstoff/Luft-Betrieb (1 bar/1 bar) getestet. Die Zelltemperatur betrug 70°C. Die Reaktionsgase Wasserstoff und Luft wurden jeweils in einem Befeuchter bei 70°C mit Wasserdampf gesättigt. Der Gasfluß wurde auf eine Stöchiometrie von 1,5 für Wasserstoff und 2,0 für Luft bei einer Stromdichte von 1 A/cm² eingestellt.
- [0062] Die Zellspannungen im Luftbetrieb in Abhängigkeit von der Stromdichte sind in Fig. 4 für die Zellen von Vergleichsbeispiel 1 und der Beispiele 1 und 2 dargestellt. Man erkennt, dass die erfindungsgemäßen Membran-Elektrodeneinheiten eine deutlich verbesserte elektrische Leistung im Vergleich zum Stand der Technik (VB1) liefern. Dies gilt besonders für den Bereich niedriger Stromdichte, in welchem typischerweise eine hohe Effizienz der Energiewandlung angestrebt wird.
- [0063] Tabelle 3 zeigt die bei einer Belastung der Zellen mit einer Stromdichte von 100 mA/cm² und 500 mA/cm² noch gemessenen Zellspannungen.

Tabelle 3

Zellspannungen im Wasserstoff/Luftbetrieb bei 100 und 500 mA/cm²

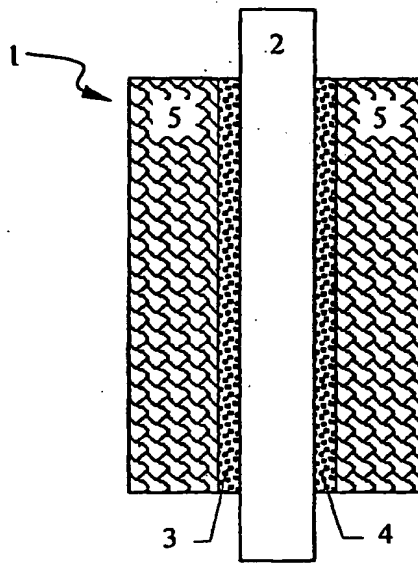
Beispiel	Zellspannung bei 100 mA/cm ² [mV]	Zellspannung bei 500 mA/cm ² [mV]
Vergleichsbeispiel 1	815	681
Beispiel 1	823	696
Beispiel 2	845	715

Patentansprüche

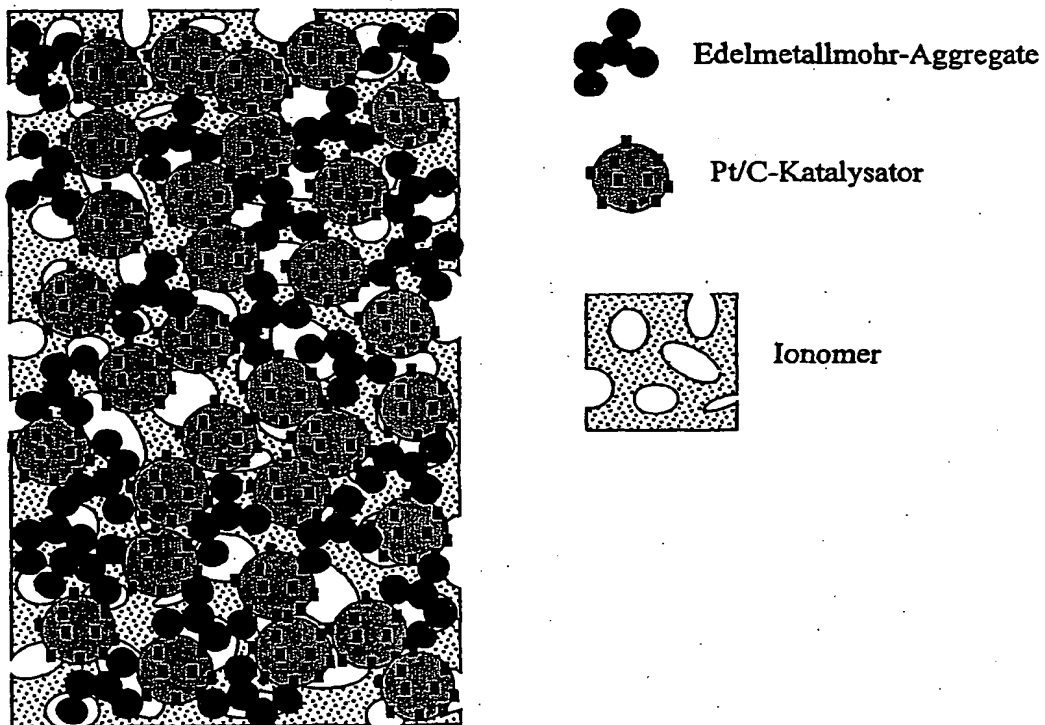
1. Membran-Elektrodeneinheit für Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen aus einer Polymerelektrolyt-Membran, welche eine erste und eine zweite Seite aufweist, die beide mit porösen Reaktionsschichten und Gasverteilerschichten in Kontakt stehen, wobei die Reaktionsschichten auf Kohlenstoff geträgerte Edelmetallkatalysatoren und Ionomer enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der beiden Reaktionsschichten zusätzlich ein Edelmetallmohr enthält.
2. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil des Edelmetallmohrs 10 bis 90 Gewichtsprozent des gesamten Edelmetallgehaltes der betreffenden Reaktionsschicht beträgt.
3. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die das Edelmetallmohr enthaltende Reaktionsschicht aus mehreren hintereinander liegenden Unterschichten besteht, wobei wenigstens eine der Unterschichten sowohl das Edelmetallmohr als auch den auf Kohlenstoff geträgerten Edelmetallkatalysator enthält.
4. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die das Edelmetallmohr enthaltende Reaktionsschicht aus zwei hintereinander liegenden Unterschichten besteht, wobei die direkt mit der Polymerelektrolyt-Membran in Kontakt stehende Unterschicht das Edelmetallmohr und den auf Kohlenstoff geträgerten Edelmetallkatalysator enthält und die zweite Unterschicht einen weiteren geträgerten Edelmetallkatalysator enthält.
5. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die das Edelmetallmohr enthaltende Reaktionsschicht aus mehreren hintereinander liegenden Unterschichten besteht, wobei das Edelmetallmohr und der auf Kohlenstoff geträgerte Edelmetallkatalysator in separaten Unterschichten angeordnet sind.
6. Membran-Elektrodeneinheit nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Gesamtdicke

- einer Reaktionsschicht zwischen 5 und 100, bevorzugt zwischen 10 und 50 μm , liegt.
7. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Ionomer ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säuregruppen ist.
8. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Edelmetallgehalt jeder Elektrode 0,01 bis 5 mg Metall/ cm^2 beträgt.
9. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die geträgerten Edelmetallkatalysatoren die Platingruppenmetalle Platin, Palladium, Rhodium oder Legierungen dieser Platingruppenmetalle enthalten.
10. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die geträgerten Edelmetallkatalysatoren als weitere Legierungszusätze Ruthenium, Kobalt, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Eisen, Kupfer und Nickel allein oder in Kombination enthalten.
11. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetallmohr die Platingruppenmetalle Platin, Palladium, Rhodium oder Legierungen dieser Platingruppenmetalle enthält.
12. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetallmohr als weitere Legierungszusätze Ruthenium, Kobalt, Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadium, Eisen, Kupfer und Nickel allein oder in Kombination enthält.
13. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberfläche des eingesetzten Edelmetallmohres mindestens 15 m^2/g beträgt.
14. Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Metalloberfläche des eingesetzten Edelmetallmohres mindestens 30 m^2/g beträgt.
15. Verfahren zur Herstellung einer Membran-Elektrodeneinheit nach Anspruch 1 durch
- a) Aufbringen der das Edelmetallmohr enthaltenden Reaktionsschicht auf die erste Seite der Polymerelektrolyt-Membran umfassend die folgenden Schritte:
Anfertigen einer Tinte durch Mischen des Edelmetallmohres und des geträgerten Edelmetallkatalysators in einer Lösung aus einem Ionen leitenden Polymer in einem Lösungsmittel,
Dispergieren und Homogenisieren der Tinte,
Beschichten der ersten Seite der Polymerelektrolyt-Membran mit der Tinte,
Fertigstellen der Reaktionsschicht durch Trocknen der Beschichtung,
 - b) Aufbringen der zweiten Reaktionsschicht auf die zweite Seite der Polymerelektrolyt-Membran und
 - c) Kontaktieren der Reaktionsschichten mit den Gasverteilerschichten.
16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Polymer in der Membran und das Ionomer für die Reaktionsschichten in einer nichtazidischen Form vorliegen, und nach Fertigstellen der beiden Reaktionsschichten wieder in die azidische Form überführt werden.
17. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Ionomer ein Tetrafluorethylen-Fluorvinylether-Copolymer mit Säuregruppen ist.
18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Ionomer in einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Lösung, in dem Lösungsmittel gelöst ist.
19. Tinte zur Herstellung von Membran-Elektrodeneinheiten nach einem der Ansprüche 1-14, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Gemisch aus einem Edelmetallmohr und einem auf Kohlenstoff geträgerten Edelmetallkatalysator in einer Lösung aus einem Ionomer in einem Lösungsmittel enthält.

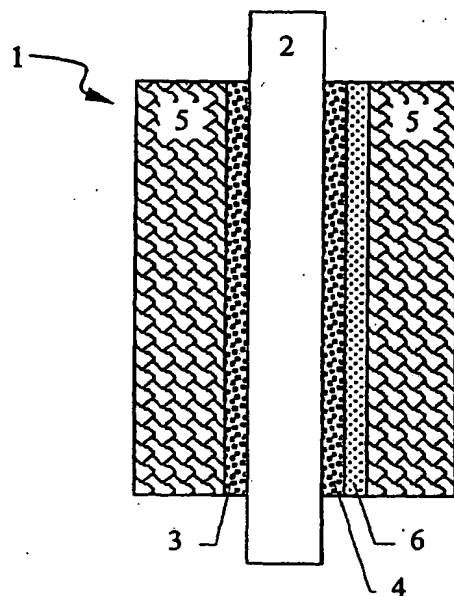
Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen



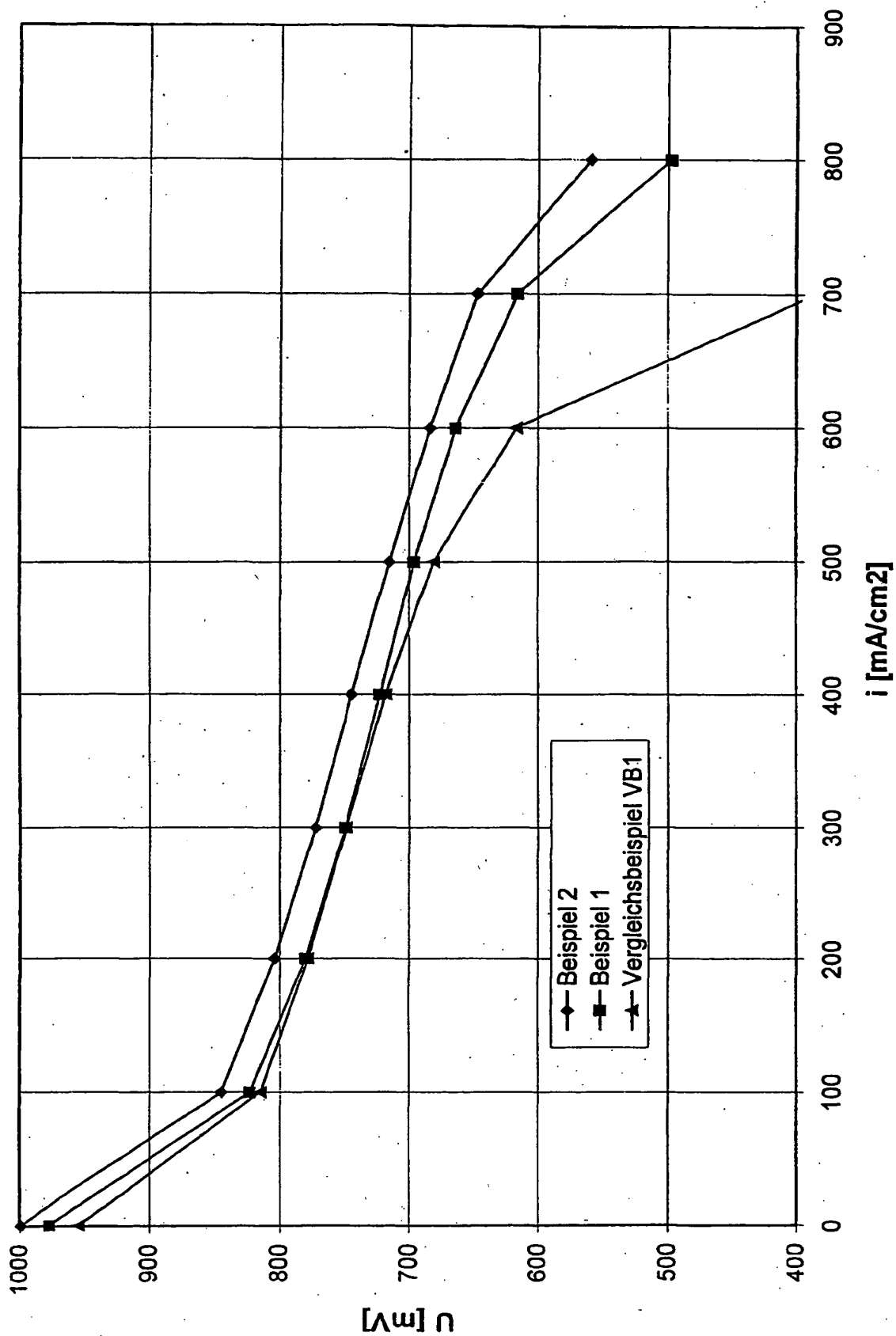
Figur 1



Figur 2



Figur 3



Figur 4

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.